

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012219262

WPI Acc No: 1999-025368/199903

**Low temperature bleaching system for detergents or disinfectants - comprising hydrogen peroxide-producing enzyme covalently bonded to transition metal compound**

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: GROTHUS M; KOTTWITZ B; LIPHARD M; PEGELOW U; WEISS A

Number of Countries: 020 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19721886	A1	19981203	DE 1021886	A	19970526	199903 B
WO 9854282	A1	19981203	WO 98EP2920	A	19980518	199903
EP 985019	A1	20000315	EP 98928290	A	19980518	200018
			WO 98EP2920	A	19980518	

Priority Applications (No Type Date): DE 1021886 A 19970526

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19721886	A1	7	C11D-003/395
-------------	----	---	--------------

EP 985019	A1 G	C11D-003/386	Based on patent WO 9854282
-----------	------	--------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE DE ES FR GB IT NL

WO 9854282	A1 G	C11D-003/386
------------	------	--------------

Designated States (National): JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19721886 A

Bleaching system comprises an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-producing enzyme which is obtained from air O<sub>2</sub> and an enzyme substrate and which is covalently bonded to a transition metal compound.

USE - Claimed uses are in detergents (especially to inhibit colour transfer), cleansing compositions or disinfectants.

ADVANTAGE - The system gives a continuous delivery of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at low wash temperatures ( eg 15-55 deg. C) and readily removes stains without damaging the fabric.

Dwg. 0/0

Derwent Class: D16; D22; D25; E12

International Patent Class (Main): C11D-003/386; C11D-003/395

International Patent Class (Additional): A01N-063/00; C11D-003/00; C11D-003/39

?



⑯ Aktenzeichen: 197 21 886.5  
⑯ Anmeldetag: 26. 5. 97  
⑯ Offenlegungstag: 3. 12. 98

⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Weiss, Albrecht, Dr., 40764 Langenfeld, DE;  
Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE;  
Kottwitz, Beatrix, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;  
Grothus, Marita, 61169 Friedberg, DE; Liphard,  
Maria, Dr., 45279 Essen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Bleichsystem  
⑯ Es wird ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung beansprucht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Was-  
serstoffperoxid-erzeugendes Enzym kovalent an die  
Übergangsmetallverbindung gebunden ist.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung sowie die Verwendung dieses Systems als Bleichkomponente den Wasch- und Reinigungsmitteln.

5 Enzymatische Bleichzusammensetzungen, die ein Wasserstoffperoxid-bildendes System enthalten, sind aus dem Stand der Technik gut bekannt. Zum Beispiel werden solche in den Patentanmeldungen EP 553 608, EP 553 607, EP 538 228, EP 537 381 und DE 20 64 146 beschrieben.

10 Derartige enzymatische Bleichzusammensetzungen können beispielsweise in Waschmittelformulierungen zum Waschen von Textilien eingesetzt werden, worin eine möglichst hohe Bleichwirkung bei niedriger Temperatur erwünscht ist. In der Waschlauge katalysieren die Enzyme die Reaktion zwischen dem gelösten Sauerstoff und dem Substrat.

15 Um eine gute Bleichwirkung bei niedrigen Temperaturen, z. B. zwischen 15 und 55°C, zu erreichen, wird üblicherweise ein Bleichaktivator eingesetzt. Einer der am häufigsten eingesetzten Bleichaktivator ist Tetraacetylthiethylendiamin (TAED), das durch Reaktion mit dem Wasserstoffperoxid Peressigsäure bildet, wobei die Peressigsäure das eigentliche Bleichmittel ist.

20 Für die Verwendung von derartigen bleichmittelhaltigen, enzymatischen Tensidzusammensetzungen ist es jedoch wichtig, daß sie im wesentlichen keine Katalase enthalten, da Katalase die Zersetzung des durch das Enzym gebildeten Wasserstoffperoxid katalysiert. Daher sollte die Oxidase und auch andere Enzyme im System sorgfältig gereinigt werden, was die Kosten für die Enzyme erheblich erhöht.

25 Aus ökonomischen Erwägungen werden Oxidasen in möglichst geringen Konzentrationen eingesetzt. Niedrige Oxidase- bzw. Peroxidasekonzentrationen führen jedoch auch zu einer geringeren Wasserstoffperoxidbildung und daher zu einer geringen Bleichleistung.

30 Bleichkatalysatoren in Form von Übergangsmetallkomplexen, beispielsweise von Mangan (Mn) und/oder Eisen (Fe) sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-458 397, EP-A-458 398, EP-A-544 519 und EP-A-549 272 beschrieben. In Kombination mit Wasserstoffperoxid bilden sie ein sehr starkes Oxidationssystem.

35 Diese Übergangsmetallkomplexe haben jedoch den Nachteil, daß sie nicht nur die bleichbaren Anschmutzungen sondern auch den Farbstoff zerstören, der sich auf der Faser befindet. In einigen Fällen kann es auch zur Zerstörung der Faser, zu sogenanntem Lochfraß, kommen.

40 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das bei tiefer Temperatur ohne externe Zugabe von Sauerstoffträgern wirksam ist und mit bleichbaren Anschmutzungen, die sich auf der Faser oder in der Waschflotte befinden, reagiert und so zur Zerstörung der Anschmutzungen führt. Auch sollte das Bleichsystem zwar mit freien, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffmolekülen reagieren, die Farbe auf dem Textil sollte jedoch erhalten bleiben, d. h. eine Reaktion mit auf dem Textil befindlicher Farbe oder mit der Textilfaser sollte vermieden werden.

45 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.

50 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung des Bleichsystems als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln und zur Inhibierung der Farübertragung bei der Anwendung derartiger Mittel. Noch ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung des Bleichsystems in Desinfektionsmitteln.

55 Überraschenderweise wurde festgestellt, daß mit dem erfindungsgemäßen Bleichsystem bei niedrigen Waschtemperaturen, insbesondere zwischen 15 und 55°C, sehr gute Bleichleistungen erhalten werden. Das Bleichsystem bildet kontinuierlich  $H_2O_2$  und erbringt somit eine gleichmäßige Bleichleistung, ohne daß es zu Faserschädigungen kommt. Es reagiert zwar mit den bleichbaren Anschmutzungen auf der Faser und in der Waschflotte und auch mit freien, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffmolekülen, aber nicht mit auf dem Textil befindlichen Textilfarbstoffen.

60 Bei höheren Temperaturen ist das System aufgrund der thermischen Enzymlabilität im wesentlichen nicht aktiv. Aufgrund der hohen Löslichkeit des erfindungsgemäßen enzymatischen Systems können Ablagerungen auf den Fasern minimiert werden. Ablagerungen des an das Enzym gebundenen Metallkomplexes auf einem Wäschestück wurden nicht festgestellt.

65 Die erfindungsgemäß in an das Enzym gebundener Form eingesetzten Übergangsmetallverbindungen sind vorzugsweise Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- und/oder Molybdän-Verbindungen, da mit diesen Verbindungen die Bleichreaktion besonders gut und innerhalb bestimmter Grenzen kontrollierbar ist.

70 Beispiele für derartige Bleichkatalysatorverbindungen sind Mangan-Komplexe, wie sie in den US-amerikanischen Patenten US 5.246.621 und US 5.244.594 beschrieben sind. Bevorzugte Beispiele dieser Komplexe sind  $Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(1.4.7\text{-Trimethyl-1.4.7-triazacyclonan})_2\text{-}(PF_6)_2$ ,  $Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(1.4.7\text{-Trimethyl-1.4.7-triazacyclonan})_2\text{-}(ClO_4)_2$ ,  $Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(1.4.7\text{-Triazacyclonan})_3\text{-}(ClO_4)_2$ ,  $Mn^{III}Mn^{IV}_4(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(1.4.7\text{-Trimethyl-1.4.7-triazacyclonan})_2\text{-}(ClO_4)_3$  und deren Gemische. Andere Beispiele für Übergangsmetallverbindungen sind in der europäischen Patentanmeldung EP 549 272 beschrieben.

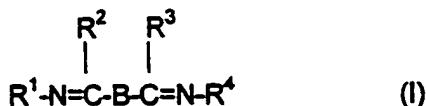
75 Weitere geeignete Verbindungen enthalten als Liganden 1.5.9-Trimethyl-1.5.9-triazacyclododecan, 2-Methyl-1.4.7-triazacyclonan, 2-Methyl-1.4.7-triazacyclonan, 1.2.4.7-Tetramethyl-1.4.7-triazacyclonan und deren Gemische.

80 Weitere geeignete Übergangsmetallverbindungen sind in den US-amerikanischen Patenten US 4.246612 und US 5.227.084 beschrieben.

85 Im US-amerikanischen Patent US 5.194.416 werden mononukleare Mangan(IV)-Komplexe offenbart, wie  $Mn(1.4.7\text{-Trimethyl-1.4.7-triazacyclonan})(OCH_3)_3\text{-}(PF_6)$ .

90 Ferner sind wasserlösliche Mangan(II)-, -(III)-, und (IV)-Komplexe geeignet, worin der Ligand eine Carboxylat-Polyhydroxy-Verbindung mit mindestens drei aufeinanderfolgenden C-OH-Gruppen ist, wie Verbindungen mit Sorbitol, Iditol, Dulitol, Mannitol, Xylitol, Arabitol, Adonitol, meso-Erythritol, meso-Inositol, Lactose und deren Gemischen als Liganden.

Ein geeigneter Übergangsmetallkomplex mit Mn, Co, Fe oder Cu als Übergangsmetalle und einem nicht-(makro)-cyklischen Liganden wird im US-amerikanischen Patent US 5,114,611 beschrieben. Der Ligand hat die allgemeine Formel:

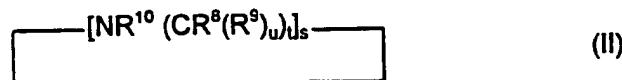


10 worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  ausgewählt sein können aus H. substituierten Alkyl- und Arylgruppen, so daß jedes  $\text{R}^1-\text{N}=\text{C}-\text{R}^2$  und  $\text{R}^3-\text{C}=\text{N}-\text{R}^4$  einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden. Dieser Ring kann substituiert sein. B ist eine brückenbildende Gruppe aus O, S,  $\text{CR}^5\text{R}^6$ ,  $\text{NR}^7$  und C = O, worin  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  II. substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppen sein können. Bevorzugte Liganden sind Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol und Triazol-Ringe. Ggf. können die Ringe mit Substituenten wie Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen und Nitro substituiert sein. Ein besonders bevorzugter Ligand ist 2,2'-Bispyridylamin. Von den in der US 5,114,611 beschriebenen Übergangsmetallkomplexe sind Co-, Cu-, Mn-, Fe-Bispyridylmethan- und Bispyridylamin-Komplexe bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Komplexe sind  $\text{Co}(2,2'\text{-Bispyridylamin})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Di(isothiocyanato)bispyridylamin-Cobalt(II)}$ ,  $\text{Trispyridylamin-Cobalt(II)-perchlorat}$ ,  $\text{Co}(2,2'\text{-Bispyridylamin})_2\text{O}_2\text{ClO}_4$ ,  $\text{Bis}(2,2'\text{-bispyridylamin) Kupfer(II)-perchlorat}$ ,  $\text{Tris}(di-2-pyridylamin)-Eisen(II)-perchlorat$  und deren Gemische.

15 Weitere Beispiele sind Mn-Glyconat,  $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  und zweikernige Mn-Komplexe mit Tetra-N-zähnigen und Bi-N-zähnigen Liganden, wie  $\text{N}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}_4$  und  $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Bipy}_2]\text{-}(\text{ClO}_4)_3$ .

20 Andere Bleichkatalysatoren sind beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 408 131 (Katalysatoren auf Basis von Cobalt-Komplexen), EP 384 503 und EP 306 089 (Metall- Porphyrin-Katalysatoren), im US-Patent US 4,728,455 (Mangan-Katalysator mit mehrzähnigem Liganden), dem US-Patent US 4,711,748 und der europäischen Patentanmeldung EP 224 952 (Mangan absorbiert auf Alumosilikat), im US-Patent US 4,601,845 (Alumosilikat-Träger mit Mangan und Zink- oder Magnesiumsalz), US-Patent US 4,626,373 (Mangan/Ligand Katalysator), US-Patent US 4,119,557 (Eisenkomplex-Katalysator), dem deutschen Patent DE 20 54 019 (Cobalt-Chelat-Katalysator), dem kanadischen Patent CA 866 191 (Übergangsmetallhaltige Salze), dem US-Patent US 4,430,243 (Chelatkomplex mit Mangan-Kationen und nicht-katalytischen Metall-Kationen) und dem US-Patent US 4,728,455 (Mangan-Gluconat-Katalysatoren) beschrieben.

25 Als weitere Übergangsmetallverbindungen haben sich solche Komplexverbindungen als geeignet erwiesen, die als Liganden eine makrocyclische organische Verbindung der Formel (II) aufweisen

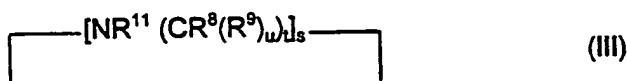


35

30 worin t eine ganze Zahl 2 oder 3, s eine ganze Zahl von 3 bis 4 und u Null oder 1 ist,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe H; Alkyl, Aryl, substituiertes Alkyl oder Aryl.

35 Die voranstehend genannten Liganden können durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise von K. Wieghardt et al, Inorganic Chemistry 1982, 21, S. 3086 ff. beschrieben werden.

40 Ein anderer bevorzugter Ligand L enthält zwei Liganden mit der Formel (III).



45

45 worin t, s, u,  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  jeweils die oben angegebene Bedeutung haben, und  $\text{R}^{11}$  ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, mit der Maßgabe, daß mindestens eine brückenbildende Einheit  $\text{R}^{12}$  durch eine  $\text{R}^{11}$ -Einheit aus jedem Liganden gebildet wird, wobei  $\text{R}^{12}$  die Gruppe  $(\text{CR}^{13}\text{R}^{14})_n\text{-D}_p(\text{CR}^{13}\text{R}^{14})_m$ , worin p Null oder 1 ist, D ausgewählt ist aus einem Heteroatom, wie Sauerstoff und  $\text{NR}^{13}$  oder Teil eines ggf. substituierten, aromatischen oder gesättigten mononuklearen oder heteronuklearen Ring ist, wenn N eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, m eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß  $n + m < 4$  ist, wobei  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H,  $\text{NR}^{16}$  und  $\text{OR}^{17}$ , Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, und jedes von  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$  unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl.

50 Ein Beispiel eines bevorzugten Liganden dieses Typs ist 1,2-bis-(4,7-Dimethyl-1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethan, ( $[\text{EB}(\text{Me}_3\text{TACN})_2]$ ).

55 Die voranstehend genannten Liganden können wie von K. Wieghardt et al in Inorganic Chemistry, 1985, 24, S. 1230 ff. und J Chem Soc, Chem Comm, 1987, S. 886, oder durch einfache Abänderungen dieser Synthese hergestellt werden.

60 Die Liganden können auch in Form ihrer Säuresalze, wie der  $\text{HCl}$ - oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Salze, beispielsweise als  $\text{Me}_3\text{TACN}$ -Hydrochlorid. Ggf. können die Eisen- und/oder Mangan-Ionen separat oder in einem einzelnen Produkt zusammen dem Liganden zugegeben werden.

65 Die Eisen- oder Mangan-Ionen können als wasserlösliches Salz wie als Eisen- oder Mangannitrat, -chlorid, -sulfat oder -acetat, oder als Koordinationsverbindung, wie als Manganacetylacetonat vorliegen. Vorzugsweise werden solche Eisen- und/oder Manganverbindungen eingesetzt, aus denen der Übergangsmetallkomplex schnell gebildet werden kann.

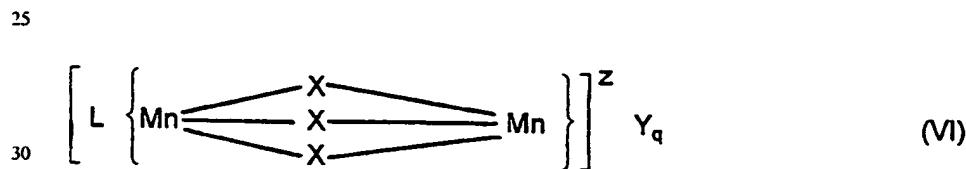
65 In einer anderen Ausführungsform kann der Bleichkatalysator auch in Form von 1-, 2- oder vierkernigen Mangan- oder Eisenkomplexen vorliegen. Bevorzugte einkernige Komplexe haben die allgemeine Formel (IV):

[L Mn X<sub>p</sub>)<sup>q</sup> Y<sub>q</sub> (IV)

worin Mn Mangan in der Oxidationsstufe II, III oder IV ist, X jeweils ein Koordinations-Ligand darstellt, der unabhängig ausgewählt sein kann aus UR<sup>n</sup>, worin R<sup>n</sup> ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Rest ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe von Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl und deren Kombinationen, wobei diese ggf. substituiert sein können, oder mindestens 2 R<sup>n</sup>-Reste können miteinander verbunden sein, um so ein Brückenglied zwischen den beiden Sauerstoffatomen zu bilden, die mit dem Mangan, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, J<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, HOO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, SH, CN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, R<sup>18</sup>COO<sup>-</sup>, R<sup>18</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup> und R<sup>18</sup>CO<sup>-</sup>, worin R<sup>18</sup> ausgewählt ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, substituiertem Alkyl und substituiertem Aryl, P ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, Z bedeutet die Ladung des Komplexes und ist eine ganze Zahl, die positiv, Null oder negativ sein kann, Y ist ein einwertiges oder mehrwertiges Gegenion, das zur Ladungsneutralität führt, wobei die Ladung Z des Komplexes abhängt, U = Z/[Ladung Y], und L ist ein Ligand, der Formel (I), wie sie oben definiert wurde.

Diese einkernigen Komplexe werden außerdem in den europäischen Patentanmeldungen EP-A- 544 519 und EP-A 15 549 272 beschrieben.

Bevorzugte mehrkernige Komplexe weisen die im folgenden wiedergegebenen Formeln V oder VI auf



worin Mn jeweils unabhängig voneinander die Oxidationsstufe III oder IV aufweisen und L, X, Y, z und q die in den Formel I bis III genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugte zweikernige Mangankomplexe sind solche, worin X jeweils unabhängig ausgewählt ist aus CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup> und O<sup>2-</sup> und besonders bevorzugt solche, worin das Mangan in der Oxidationsstufe IV vorliegt und X O<sup>2-</sup> bedeutet. Beispiele für derartige Liganden sind:

40 i) [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(1,4,7-Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>  
 ii) [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(1,2,4,7-Me<sub>4</sub>TACN)<sub>2</sub>] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>  
 iii) [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>(μ-O)(1,4,7-Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>  
 iv) [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O)(μ-OAc)<sub>2</sub>(1,2,4,7-Me<sub>4</sub>TACN)<sub>2</sub>] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>  
 v) [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(μ-O<sub>2</sub>)(1,4,7-Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>  
 vi) [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>III</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-OAc)(EB-(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>)] (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

45 und beliebige weitere Komplexe mit anderen Gegenionen als SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.

Andere zweikernige Komplexe diesen Typs, ihre Herstellung und Verwendung wird im Einzelnen in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-458 397 und EP-A-458 398 beschrieben..

Ein Beispiel für einen vierkernigen Komplex ist:

50 [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>(μ-O)<sub>6</sub>(TACN)<sub>4</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

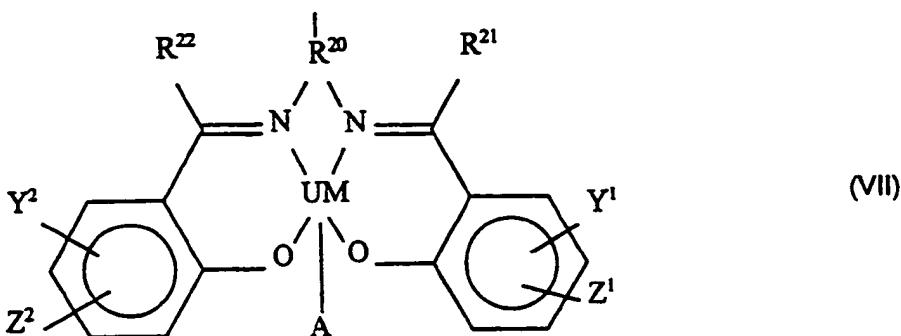
Als weitere Übergangsmetallverbindungen sind die sogenannten Salen-Komplexe mit der folgenden Formel (VII) geeignet

55

60

65

X



in der

UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht.

R<sup>20</sup> für einen Alkylen-, Alkenyen-, Phenlen- oder Cycloalkyenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R<sup>20</sup> der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt

20

X für -H, -OR<sup>23</sup>, -NO<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br oder -J steht.R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen.

25

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen.Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M oder -NO<sub>2</sub> stehen.

30

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (VII) gehören solche, in denen R<sup>20</sup> eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosesubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkyenegruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

35

Zu den elektronenverschiebenden Substituenten Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> in Formel (VII) gehören die Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxgruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, welche auch mono- oder dialkaliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigkettige Alkylgruppen mit 1 gruppe, welche auch mono- oder dialkaliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigkettige Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen die Substituenten Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (VII) gehören solche, bei denen Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> identisch sind.

40

Zu den Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

45

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (VII) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

50

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (VII) können nach im Prinzip bekannten Verfahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd oder entsprechenden Ketonen (wenn R<sup>21</sup> und/oder R<sup>22</sup> ungleich Wasserstoff), welche gegebenenfalls die oben definierten Substituenten Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup> und/oder Z<sup>2</sup> trägt mit Diaminen H<sub>2</sub>N-R<sup>20</sup>-NH<sub>2</sub> und der Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Übergangsmetallsalzen hergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 630 694 oder von B. B. De, B. B. Lohraj, S. Sivaram und P. K. Dhal in *Macromolecules* 27 (1994), 1291-1296 beschrieben worden ist.

55

Die enzymatische Basis für das erfindungsgemäß enzymatische Wasserstoffperoxidbildende System kann aus verschiedenen derartigen Systemen ausgewählt werden, wie sie bereits aus dem Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise können eine Amin-Oxidase und ein Amin, eine Aminosäure-Oxidase und eine Aminosäure, Cholesterol-Oxidase und Cholesterolharnsäure-U-Oxidase und Harnsäure oder Xanthin-Oxidase und Xanthin eingesetzt werden.

55

Bevorzugt sind jedoch Kombinationen einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanol-Oxidase, Glucose-Oxidase, Cholin-Oxidase und einen entsprechenden Alkanol, wobei Ethanol-Oxidase und Ethanol sowie Glucoseoxidases, die im Alkalischen aktiv sind, besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ethanol-Oxidases sind solche, die aus einem Katalase-negativen Stamm von *Flavobacterium* *Polymorpha* (siehe beispielsweise EP-A-244920), isoliert werden.

60

In einer bevorzugten Ausführungsform werden trägerfixierte Enzyme eingesetzt. Die Enzyme können in bekannter Weise auf beliebigen Trägern fixiert vorliegen. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxid, titanaktiviertes Glas, synthetische Harze, Silikagel, Gläser, Cellulose und Cellulosederivate, Stärkederivate, Holzspäne, Siliciumdioxid oder organische Polymere, wie Polyurethane usw. in Frage.

65

Erfindungsgemäß ist der Übergangsmetallkomplex über eine kovalente Verbindung an das Enzym gebunden. Die kovalente Bindung erfolgt vorzugsweise über reaktive Gruppen, die sich an der Oberfläche der Enzyme und an den Komplexliganden befinden. Reaktive funktionelle Gruppen an den Enzymen sind beispielsweise  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Aminogruppen, Carboxy-, Hydroxy- und Sulfhydryl-, Imidazol- und phenolische Gruppen, wobei Aminogruppen, Hydroxygruppen und Sulfhydrylgruppen besonders geeignet sind. Sollten die eingesetzten Enzyme nicht über derartige Gruppen verfügen, so

ist es möglich, die Oberfläche in an sich bekannter Weise durch Proteinengineering zu modifizieren, beispielsweise durch Austausch von geeigneten Aminosäuren an der Oberfläche der Enzyme entsprechend funktionalisierte Aminosäuren einzuführen, an die der Metallkomplex kovalent gebunden werden kann. Die reaktiven Gruppen an den Enzymen werden direkt mit geeigneten reaktiven Gruppen am Übergangsmetallkomplex verknüpft. Als reaktive Gruppen am Übergangsmetallkomplex sind insbesondere OH-, NH<sub>2</sub>-, COOH- und (-S)-Gruppen geeignet, wobei NH<sub>2</sub>- und COOH-Gruppen bevorzugt sind. Die Verknüpfung zwischen dem Enzym und dem Übergangsmetallkomplex kann gemäß Verfahren durchgeführt werden, wie sie aus der Enzymtechnologie zur Immobilisierung von Enzymen bekannt sind (vgl. R. M. P. Biotechnologie, S. 388, Stickwort: Immobilisierung, mit weiteren Literaturhinweisen: "Industrielle Enzyme", Heinz Rutolo, 1994, Behr's Verlag; Industrial Enzymology, 2. Aufl., 1994, S. 269-272, Godfrey & West. Ggf. können das Enzym und der Metallkomplex über einen Abstandshalter, einen sogenannten Spacer, wie er auch bei der Enzymimmobilisierung eingesetzt wird, verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfundungsgemäße Bleichsystem aus Oxidase und Metallverbindung eine Oberflächenladung auf, die in der Nähe der Metallverbindung positiv ist. Durch eine derartige Ladungsverteilung kann die Dimerisierung über Metallverbindungen vermieden werden. Hinzu kommt, daß dadurch die Bindung bzw. Anreicherung der bleichbaren Anschmutzungen verbessert werden kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche des Enzyms in an sich bekannter Weise durch Proteinengineering modifiziert. Dadurch ist es einerseits möglich, die Verbindung zu stabilisieren und somit die Dimerisierung oder weitergehende Aggregationen, zu verhindern und andererseits das Bleichen der bleichbaren Anschmutzungen zu optimieren, insbesondere die Spezifität zu Schmutz unter Berücksichtigung der Gewebeschonung zu optimieren.

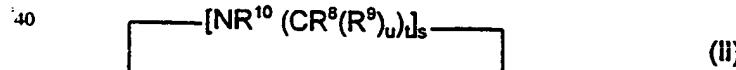
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des voranstehend beschriebenen Bleichsystems als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Universalwaschmitteln für Textilien, und zur Inhibierung der Farbübertragung bei der Textilwäsche.

Diese Wasch- oder Reinigungsmittel können als weitere Bestandteile alle in derartigen Mitteln üblichen Komponenten enthalten, wie z. B. anionische, nicht-ionische, kationische und amphoter Tenside, anorganische und organische Gerüstsubstanzen, Hilfsmittel wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Salze etc.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, daß das Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält. Das Bleichsystem, bestehend aus derivatisiertem Enzym und Enzymsubstrat, kann in den Mitteln in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, in Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein.

#### Patentansprüche

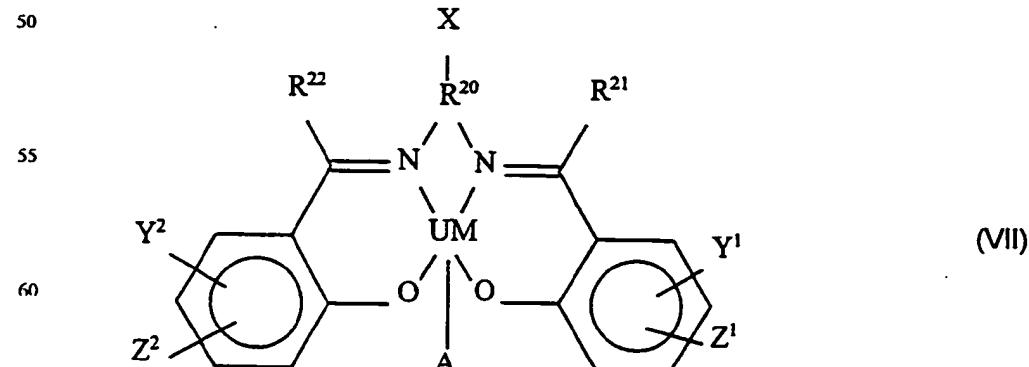
1. Bleichsystem aus Wasserstoffperoxid-erzeugendem Enzym und Übergangsmetallverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Luftsauerstoff und geeignetem Enzymsubstrat Wasserstoffperoxyd-erzeugendes Enzym kovalent an die Übergangsmetallverbindung gebunden ist.
2. Bleichsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallverbindung als Liganden L eine makrocyclische organische Verbindung der Formel (II) enthält,



worin

45 t eine ganze Zahl 2 oder 3, s eine ganze Zahl von 3 bis 4 und u Null oder 1 ist, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe H: Alkyl, Aryl, substituiertes Alkyl oder Aryl.

3. Bleichsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetallverbindungen Salen-Komplexe mit der folgenden Formel (VII) eingesetzt werden



65 in der

UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,

R<sup>20</sup> für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenyl- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R<sup>20</sup>

# DE 197 21 886 A 1

der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt.

X für -H, -OR<sup>23</sup>, -NO<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br oder -J steht,

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> und R<sup>23</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen.

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M oder -NO<sub>2</sub> stehen.

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und

A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht.

4. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallverbindung aus Mangan- und Eisen-Komplexen ausgewählt ist.

5. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym auf einem Träger immobilisiert ist.

6. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallverbindung über reaktive Gruppen, die sich an der Oberfläche der Enzyme befinden, insbesondere über  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Aminogruppen, Carboxy-, Hydroxy- und Sulfhydryl-, Imidazol und phenolische Gruppen an das Enzym gebunden ist.

7. Bleichsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Enzyms in an sich bekannter Weise durch Proteinengineering modifiziert ist.

8. Bleichsystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Enzyms in der Nähe der Bindungsstelle der Übergangsmetallverbindung eine positive Oberflächenladung aufweist.

9. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.

10. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Inhibition der Farübertragung.

11. Verwendung des Bleichsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Desinfektionsmitteln.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)